

**A conductive noble-metal-insulator-alloy barrier layer for high-dielectric-constant material electrodes**Patent Number: ☐ EP0698918, B1

Publication date: 1996-02-28

Inventor(s): KOLAWA ELZBIETA (US); NICOLET MARC (US); REID JASON (US);  
SUMMERFELT SCOTT R (US)

Applicant(s): TEXAS INSTRUMENTS INC (US); CALIFORNIA INST OF TECHN (US)

Requested Patent: ☐ JP8191137Application  
Number: EP19950111976 19950728

Priority Number(s): US19940283454 19940801

IPC Classification: H01L21/3205; H01L29/92

EC Classification: H01L21/02B3CEquivalents: DE69529498D, DE69529498T, ☐ US5622893Cited patent(s): EP0514149; EP0609081

---

**Abstract**

---

A preferred embodiment of this invention comprises an oxidizable layer (e.g. TiN 50), an noble-metal-insulator-alloy barrier layer (e.g. Pd-Si-N 34) overlying the oxidizable layer, an oxygen stable layer (e.g. platinum 36) overlying the noble-metal-insulator-alloy layer, and a high-dielectric-constant material layer (e.g. barium strontium titanate 38) overlying the oxygen stable layer. The noble-metal-insulator-alloy barrier layer substantially inhibits diffusion of oxygen to the oxidizable layer, thus minimizing deleterious oxidation of the oxidizable layer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-191137

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/108				
21/8242				
H 0 1 G 4/33				
		7735-4M	H 0 1 L 27/ 10	6 5 1
		7924-5E	H 0 1 G 4/ 06	1 0 2
		審査請求 未請求 請求項の数 2	O L (全 20 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-196834

(22) 出願日 平成7年(1995)8月1日

(31) 優先権主張番号 2 8 3 4 5 4

(32) 優先日 1994年8月1日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000879

テキサス インストルメンツ インコーポ  
レイテッドアメリカ合衆国テキサス州ダラス, ノース  
セントラルエクスプレスウェイ 13500

(71) 出願人 595110759

カリフォルニア インスティテュート オ  
ブ テクノロジーアメリカ合衆国 カリフォルニア州, パサ  
デナ, エムシー 315-6 イースト カ  
リフォルニア ブルバード 1201

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外2名)

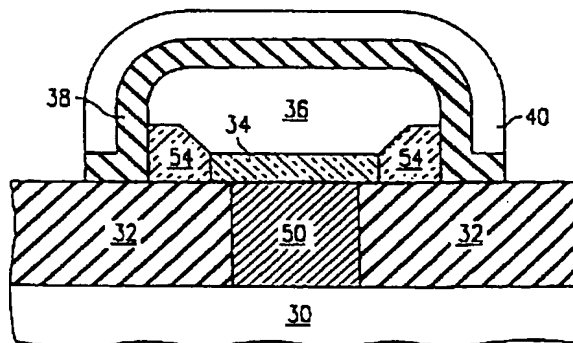
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロ電子構造体とその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高誘電率材料に対し特性の優れた電氣的接続が得られ、かつ妥当なコストと歩留まりで製造可能である、マイクロ電子構造体とその製造法を提供する。

【解決手段】 1つの好ましい実施例は、酸化可能な層（例えば、TiN）と、前記酸化可能な層の上に配置された貴金属・絶縁体合金障壁体層（例えば、Pd-Si-N）と、前記貴金属・絶縁体合金層の上に配置された酸素に安定な層（例えば、白金）と、前記酸素に安定な層の上に配置された高誘電率材料層（例えば、チタン酸バリウム・ストロンチウム）とを有する。酸素が前記酸化可能な層に拡散するのを前記貴金属・絶縁体合金障壁体層が実質的に抑止し、それにより前記酸化可能な層の有害な酸化が最小限に抑止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 酸化可能な層を作成する段階と、(ロ) 前記酸化可能な層の上に貴金属・絶縁体の合金の層を作成する段階と、(ハ) 前記貴金属・絶縁体合金層の上に酸素に安定な層を作成する段階と、

(ニ) 前記酸素に安定な層の上に高誘電率材料の層を作成する段階とからなり、ここで酸素が前記酸化可能な層にまで拡散することを前記貴金属・絶縁体合金層が実質的に抑止し、それにより前記酸化可能な層の有害な酸化が最小限に抑えられる、マイクロ電子構造体を作成する方法。

【請求項2】 実質的に導電体でありかつ酸化されない、酸化可能な層と、前記酸化可能な層の上に配置された貴金属・絶縁体合金層と、前記貴金属・絶縁体合金層の上に配置された酸素に安定な層と、前記酸素に安定な層の上に配置された高誘電率材料の層とからなり、前記酸化可能な層に酸素が拡散することを前記貴金属・絶縁体合金層が実質的に抑止する、マイクロ電子構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、全体的には、コンデンサなどの作成の場合における高誘電率を有する材料(material)に対し、優れた特性の電氣的接続を得ることに関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】高誘電率材料に対する電氣的接続を作成する最新の方法を1つの例として、本発明の背景を説明する。しかし、この例は、本発明の範囲がこの例に限定されることを意味するものではない。

【0003】集積回路(例えば、DRAM)の集積度の増大は、コンデンサのような電気部品に高誘電率の材料を用いることの必要性を増大させている。通常、静電容量値はコンデンサ誘電体に接する電極の表面積に直接に関係するが、しかし電極の容積に大幅に影響されることはない。単位面積当たりの静電容量値を大きくするのに用いられる最近の方法は、通常、誘電体として $\text{SiO}_2$ または $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ を用い、そしてトレンチ・コンデンサまたは積層コンデンサのような形態を用いて表面積/単位面積を増大させることである。256メガビットおよび1ギガビットのDRAMのような装置に応用した時の製造可能性について考えると、この方式は非常に困難になるであろう。

【0004】また別の方式は、誘電率の大きな誘電体材料を用いることである。多くのペレブスカイト型材料、強誘電体材料、または $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、(BST)のような高誘電率(下記においてHDCと略称される)材料は、通常、標準的な $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}$

$\text{SiO}_2$ 、コンデンサよりもはるかに大きな静電容量値密度を有する。これらのHDS材料に対する電極として、種々の金属、金属化合物、および典型的にはPtのような貴金属、および $\text{RuO}_2$ のような導電性酸化物が提案されている。けれども、電子装置に用いて有益であるためには、通常、これらの高誘電率材料の優れた特性を失わないように、信頼性の高い電氣的接続を作成しなくてはならない。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】「高誘電率」(下記においてHDCと略称される)という用語は、ここで用いられる時、装置が動作する温度において、誘電率が50以上であることを意味する。HDC材料は、コンデンサのような多くの電気装置を製造する際に有用である。けれども、HDC材料が半導体基板の上に直接に沈着される時、HDC材料は通常は化学的に安定でない。したがって、HDC材料と基板との間の電氣的接続を得るために、1個またはさらに多数個の付加層が必要である。この1個または複数個の付加層は、基板と接触する時、およびまた高誘電率材料と接触する時、通常、化学的に安定でなければならない。さらに、装置の面積領域の制約のために、高集積度装置(256メガビットまたは1ギガビットのDRAM)は、下側電極がHDC材料から基板まで導電的である構造体を通常必要とする。HDC材料の沈着は、通常、酸素を含有する雰囲気の中で高い温度(通常500℃以上の温度)で行われる。この沈着の前に作成された最初の電極構造体は、この沈着の期間中と沈着の後との両方において、安定でなければならず、一方この沈着の後に作成される後での電極構造体は、この沈着の後でのみ安定であることが必要である。

【0006】標準的な薄膜(本明細書では、薄膜は、通常、厚さが5マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )以下の膜である)が用いられる電極に対してこれまで選定された材料には、種々の問題点が存在する。例えば、PtはHDC材料に対して不活性であるけれども、最初の電極としてPtのみを用いることは困難であることが分かっている。通常、Ptの中に酸素が拡散することが可能であり、したがって典型的には、隣接する金属を酸化することがあり得る。さらに、Ptは $\text{SiO}_2$ または $\text{Si}_3\text{N}_4$ のような従来の誘電体との接着は普通はあまりよくなく、およびPtは低い温度でケイ化物を急速に形成する。したがって、Ptの下に接着層として、TaまたはTiNの層が提案されている。けれども、BST沈着の期間中、またはBST焼き鈍しの期間中、Ptを通して酸素が拡散する可能性があり、そして接着層を酸化し、そして接着層の導電性を劣化させる可能性がある。さらに、HDC材料の沈着の期間中、基板(例えば、シリコン)それ自身が酸化されるという好ましくないことが起こる可能性がある。

【0007】 $\text{RuO}_2$ のような導電性の酸化物はまた、

通常、標準的な薄膜構造体において問題点を有する。例えば、これらの酸化物を用いて作成された構造体の電気的性質は、例えばPtを用いて作成された構造体よりも劣っているのが普通である。薄膜の多くの応用において、単位面積当たりの静電容量値が大きいくことに加えて、漏洩電流密度が小さいことが要求される。この漏洩電流は多くの変数に敏感である、例えば、厚さ、マイクロ構造体、電極、電極の形状および組成などに敏感である。例えば、RuO<sub>2</sub>を用いたチタン酸鉛・ジルコニウム(PZT)電極の漏洩電流は、Ptを用いたPZT電極の漏洩電流よりも数桁大きい。特に、漏洩電流はショットキ障壁体により制御されることと、Pt電極の場合の小さな漏洩電流が大きな仕事関数によるようにみえることと、は明らかである。

【0008】標準的な薄膜構造体に対して提案されている他の構造体は、電極としてPt、Pd、Rhの合金を有し、および単結晶Siまたは多結晶Siの上の接着層としてRe、Os、RhおよびIrで作成された酸化物を有する。これらの電極が有する1つの問題点は、これらの酸化物は通常Siに対して安定でないことであり、そしてこれらの酸化物は低い温度(通常約450℃以下の温度)において典型的には急速にケイ化物を形成することである。もし他の関連する問題点を避ける、または最小限にすることができるならば、もし導電性酸化物とSi基板との間に適切な障壁体層が用いられるならば、HDC材料の沈着の後でも、この形式の電極構造体はその導電率を保持するはずである。

【0009】全体的に言えば、本発明により、HDC材料電極に用いられる、新規な材料で構成される障壁体層が得られる。HDC材料沈着の前に作成された下側電極に対し、障壁体層は通常、上にある酸素に安定な層(HDC材料に接触している)と下にある酸化可能な層との間に配置される。ここで用いられる「障壁体」という用語は、酸素に対し安定な層と酸化可能な層との間の層に関連して用いられる時、(それ自身を通して)酸化可能な層にまで酸素が拡散するのを最小限に抑制する導電性の層を意味する。したがって、酸化可能な層の酸化(および劣化)が最小限に抑えられる。

【0010】ここで用いられる「酸化可能な」という用語は、HDC材料に接触する層に関連して用いられる時、HDC処理の期間中およびHDC処理の後(例えば、高温の酸化状態の条件にさらされた後)、HDC材料に対し安定な導電性の界面を提供する層を意味する。RuO<sub>2</sub>のような導電性酸化物が酸素に対し安定な層(または電極の他の部分)に対して用いられる時、この層はまた、酸化されていないRuまたは部分的に酸化されたRuを含有することができる。例えば、HDC沈着工程の期間中、部分的に酸化されることによりまたは完全に酸化されることにより化学的変化をするRuの酸素に安定な層は、なお酸素に対し安定であると考えられ

る。それは、それがHDC材料に対し安定な導電性の界面をなお提供するからである。

【0011】ここで用いられる「酸化可能な」という用語は、障壁体層の下にある層に関連して用いられる時、基板に対しまたは基板の中で電気的接続を行うのに通常用いられる、そして酸化される時通常さらに絶縁体的になる、導電層を意味する。

【0012】障壁体層の好ましい性質を挙げれば、次の通りである。(1)HDC材料の沈着および/または焼き鈍しの後、全体的に導電性のままである。(2)上にある酸素に安定な層と下にある酸化可能な導電性の層との間の接触抵抗値が全体的に小さいままである。(3)全体的に酸素に安定な層と反応しない、そしてHDC材料を劣化させない。(4)全体的に、上にある酸素に安定な層から下にある導電性の層に酸素が拡散するのを実質的に防止する。(5)全体的に、安定な形態を保持する。(5)全体的に、(例えば、妥当なコストと妥当な歩留まりで)製造を行うことが可能である。

【0013】開示された構造体により、全体的に、先行技術による構造体の欠点を有しない、HDC材料に対する電気的接続が得られる。本発明の1つの実施例は、酸化可能な層と、この酸化可能な層の上にある障壁体層と、この障壁体層の上にある酸素に対し安定な層と、この酸素に対し安定な層の上にある高誘電率材料の層と、を有する。

【0014】本発明の実施例を製造する1つの方法は、酸化可能な層を作成する段階と、この酸化可能な層の上に障壁体層を作成する段階と、この障壁体層の上に酸素に対し安定な層を作成する段階と、この酸素に対し安定な層の上に高誘電率材料の層を作成する段階と、を有する。この障壁体層は、酸化可能な層に酸素が拡散するのを実質的に抑止する。この酸化可能な層は、実質的に、酸化されることはない。

【0015】これらは明らかに、下にある酸化可能な層と高誘電率材料に接触する下にある酸素に安定な層との間の電気的接続を得るために、新規な酸素障壁体材料で構成される障壁体層を用いた最初のマイクロ構造体である。これらの構造体はまた多重層コンデンサに対して用いることができる。これらの構造体はまた、パイロ電気材料(例えば、(冷却されていない)赤外線検出器)、(永久分極の性質を用いた)不揮発性の強誘電体RAM、薄膜のピエゾ電気装置、および薄膜の電気光学効果装置、のような他の薄膜装置に用いることができる。

【0016】

【実施例】本発明の新規な特徴は請求項に開示されている。けれども、本発明それ自身と本発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照しての下記の詳細な説明により最も良く理解することができるであろう。

【0017】異なる種々の方式の障壁体層が下記の下記の項で説明される。

## 【0018】アモルファス窒化物障壁体層

好ましい第1実施例では、障壁体層に対し、3成分化合物またはさらに多成分の化合物のアモルファス窒化物層が用いられる。これらは見かけ上、HDC材料のための障壁体層が3成分またはさらに多成分の化合物のアモルファス窒化物層で構成される、最初の構造体である。アモルファス窒化物層は、TiNのような標準的な半導体処理用の材料に比べて、通常、非常にゆっくり酸化される。したがって、HDC材料の沈着の期間中のような高い温度において酸素にさらされた後でも、酸素に対して安定である層の下にあるアモルファス窒化物層を通しての導電状態は、通常、そのままである。例えば、Ta-Si-N障壁体層の酸化速度は、通常、TiNのような標準的な材料に比べて非常にゆっくりである。これは、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の酸化速度が相対的に非常に遅いことによる。

【0019】この種の材料は、全体的に、貴金属を含む通常の金属に対する標準的な障壁体材料よりも、さらによい障壁体層であることが示されている。ポケラ(Pokera)ほか名の論文「SiとAuとの間のアモルファス3成分化合物Ta-Si-Nの拡散障壁体(Amorphous Ternary Ta-Si-N Diffusion Barrier Between Si and Au)」、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイアティ、138、2125頁〜2129頁、1991年、を見よ。けれども、本発明は、HDC材料の下側電極の中の酸素障壁体として3成分化合物またはさらに多成分の化合物のアモルファス窒化物を使用した、明らかに最初の発明である。

【0020】HDC材料の下側電極に対し前記で説明した問題点を解決するために、障壁体材料の多くの異なる組み合わせが提案されている。この分野における研究に関して多くの論文が発表されているが、本発明の3元化合物またはさらに多元の化合物のアモルファス窒化物層は、HDC材料の電極に対する可能な酸素障壁層として開示または提案されたことはこれまで一度もない。

## 【0021】新種の窒化物障壁体層

また別の好ましい実施例では、新種の窒化物層が障壁体層として用いられる。これらの新種の窒化物層は、ここで用いられるように、標準的な半導体処理工程に通常は用いられない窒化物である。これらの窒化物は、下記の表において詳細に説明される。これらは、HDC材料に対する障壁体層が、酸素に安定な層の下にある新種の窒化物層で構成される、明らかに最初の構造体である。この新種の窒化物層は、全体的に、TiNのような標準的な半導体処理用の材料に比べて非常にゆっくり酸化する。したがって、酸素に安定な層の下の新種の窒化物層を通しての導電は、HDC材料の沈着の期間中のような高温度で酸素にさらされた後でも、通常、導電状態のままである。例えば、ZrNおよびHfNのような新種の

窒化物の酸化速度は、TiNのような標準的な材料の酸化速度よりも全体的に非常に遅い。

【0022】ZrNおよびHfNは、Pt、Cu、AuおよびAlのような金属に対する障壁体層として研究されてきた。ZrNおよびHfNはまた、PZTとY-Ba-Cu-Oとを接触するために研究された。パリク(Parikh)ほか名の論文「不揮発ランダム・アクセス・メモリ技術のためにSiの上に沈着されたPZTに対する拡散障壁体の研究(Study of Diffusion Barriers for PZT Deposited on Si for Non-Volatile Random-Access Memory Technology)」、マテリアルス・リサーチ・ソサイアティ・プロシーディングス、200、193頁〜198頁、1990年、を見よ。けれども、これらの新種の窒化物はゆっくりと酸化されるけれども、これらは全体的に、前記で説明したように酸化される。HDC材料と接触する層は、HDC層に隣接する単一層の低誘電率材料を形成すれば、通常、その点における電気的接触を大幅に劣化させる。本発明は、HDC材料の下側電極の中の酸素に安定な層の下の酸素障壁体として新種の窒化物材料を用いた、明らかに最初の発明である。

【0023】障壁体層それ自身の酸化が、種々の問題点を生ずる原因である。考えられる1つの問題点は、酸化可能層と酸素に安定な層との間の接触抵抗値の増大である。この問題点は、HDC材料に隣接する酸素に安定な層が導電状態のままである時、通常それ程重大ではない。考えられるまた別の問題点は、多くの通常の酸素に安定な層(Pt)は、圧縮応力に対して、容易に、盛り上がり形成する。障壁層の酸化は、それが例えば窒化物から酸化物に変換される時、障壁層の中に大きな膨脹が生ずる。例えば、TiNのような標準的な材料の場合、最初のTiNの厚さに対する最終的なTiO<sub>2</sub>の厚さの比は、約1.58である。いくつかの他の窒化物とそれらの酸化物との厚さの比は、通常次の通りである。

(tは厚さを表す)。t(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/t(TaN)=2.3、t(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/t(YN)=1.2、t(ZrO<sub>2</sub>)/t(ZrN)=1.48、t(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/t(AlN)=1.02、t(CaO)/t(Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)=0.90である。Ta<sup>++</sup>のような大きな酸化状態を有する材料に対する1つの典型的な傾向は、通常、最も膨脹する傾向を有することであり、そしてCa<sup>++</sup>のような小さな酸化状態を有する材料に対しては、通常、最も小さく膨脹する、または縮小させる傾向を有することである。したがって、TaNのような材料は、酸化による容積の膨脹が大きいために、通常は有用ではない。

【0024】新種の窒化物材料を用いる際に考えられる1つの欠点は、標準的な半導体製造においてこれらの材

料の大部分が全体的に新規な材料であることである。新規な材料を半導体製造に受け入れるには、多分、解決しなければならない大きな障害があるであろう。これらの問題点を有しない可能性のある1つの可能な組み合わせは、AlNの組み合わせである。化学当量にあるAlNは絶縁体であるが、不純物が添加されたAlNは導電体であるのが通常である。不純物の添加は、Nが不足しているAlNを沈着することにより実行される、またはTiNまたはGaNのような陽イオン性の不純物を添加することにより実行される、またはBまたはCのような陰イオン性の不純物を添加することにより実行される。これらの組み合わせのすべては、全体的に、半導体製造に用いるのが可能なはずである。

【0025】1つの例として、(Ti, Al)Nの酸化速度を測定した結果、TiNの酸化速度よりも2桁以上遅いことが分かった。

【0026】ZrNおよびHfNのような他の新種の窒化物を受け入れることは、実際には、非常に困難であることはないであろう。第1に、これらの材料はTiに化学的に非常に似ており、したがって、反動的沈着およびエッチングのような基本的な処理工程は、全体的には、非常に小さな変更を必要とするだけであろう。また、これらの蒸気圧は小さく、そしてSiに次いでTiに類似的に動作する。そしてAuまたはCuのような受け入れられた材料と同様に、全体的にSiO<sub>2</sub>は有毒ではない。最後に、これらの材料は障壁体層として（ただし異なる目的のための障壁体層として）既に用いられており、したがって、これらは全体的に、完全に未知の材料であるわけではない。

【0027】HDC材料のための下側電極に対し前記で説明した種々の問題点を解決するために、障壁体材料の多くの異なる組み合わせが提案されている。新種の窒化物層に種々の利点があると考えられるにもかかわらず、そしてこの分野について広範な研究が行われて多数の論文が発表されているにもかかわらず、本発明の新種の窒化物層は、HDC材料の電極に対し、酸素に安定な層の下に配置される可能な酸素障壁体層として、これまで明らかに開示されたこともなく、また提案されたこともない。

#### 【0028】貴金属・絶縁体合金の障壁層

さらに別の好ましい実施例では、貴金属・絶縁体合金の層が、障壁体層に対して用いられる。これらは明らかに、HDC材料に対する障壁体層が貴金属・絶縁体合金の層で構成される最初の構造体である。貴金属成分は、酸素に直接にさらされた後でも、または上にある酸素に安定な層を通しての拡散によっても、通常は導電状態のままであり、一方絶縁体成分は、通常、酸化可能な層と酸素に安定な層との間の化学的障壁体として作用する。

【0029】これらの膜は、誘電体マトリックスの中の貴金属の小さな粒子として見る事ができる。例えば、

Pd-Si-Oは、SiO<sub>2</sub>マトリックスの中の小さなPd粒子と考えることができる。通常、貴金属粒子の相対的寸法と層の組成とを制御することにより、誘電体の厚さを制御することができる。十分に小さな厚さ（例えば、5オングストローム〜20オングストロームの厚さ）により、通常、非常に良い障壁体特性が得られ、かつなお、貴金属粒子による誘電体マトリックスを通してのトンネル作用により、電流が流れることができる。HDC材料に対し1次的には接触しない障壁体層としてこれらの材料が用いられるのみであるから、それらの抵抗率は極端に低い必要はなく、したがって純粋な貴金属層に比べて劣った導電率を有する層でも、通常は問題点を生じない。

【0030】けれども、貴金属が多過ぎると、および／または、沈着温度が高過ぎると、通常、金属粒子が相互接続することが起こるであろう、および非常に劣化した酸素障壁体特性が得られるであろう。また、これらの材料の化学的障壁体特性は誘電体層により全体的に制御され、そしてアモルファス・マトリックスによりさらに良い障壁体特性が全体的に得られるであろう。（多結晶の材料は、通常、微粒子境界を通しての拡散が可能である。）

【0031】Pt（またはRu（Ruの酸化物は導電体である））のような貴金属を用いることにより、HDC材料の沈着の期間中のような高い温度にさらされた後でも、障壁体層は通常は導電体のままである。通常、それらの障壁体特性が特別に優れている誘電体材料が、絶縁体材料（例えば、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）に対し選定される。これらの絶縁体材料は、通常、既に酸化物であることにより酸素の中で安定であるか、または酸化の期間中小さな容積膨脹率をもって極めてゆっくりした速度で酸化するかのいずれかであり、したがって上に配置された酸素に安定な層に応力を通常は及ぼさない。特定の応用に対し障壁体層を設計するために、種々の誘電体と貴金属とを組み合わせることが可能である。例えば、SiO<sub>2</sub>はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に比べて酸化に対してさらに安定であるが、Pb（Zr、Ti）O<sub>3</sub>を用いる時Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に比べてPbの移動に対する障壁体特性は劣る。

#### 【0032】特別の方法／構造体

図1〜図5は、本発明の1つの好ましい実施例である、高誘電率材料と新規な障壁層を有する下側電極とを備えたマイクロ電子構造体、を作成する方法を示した図である。図1に、シリコン半導体基板30が示されている。図2には、シリコン基板30の表面上に作成されたSiO<sub>2</sub>絶縁体層32が示されている。SiO<sub>2</sub>層32には、TiO<sub>2</sub>またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のような拡散障壁体で蓋をすることができる、または蓋をしないこともできる。障壁体層を基板に接続するために、SiO<sub>2</sub>層32の中に作成されるのが典型的である酸化可能なプラグが、下

記の実施例で説明されるであろう。

【0033】アモルファス窒化物障壁体を有する実施例：図3には、 $\text{SiO}_2$ 層32の上に作成された障壁体層34が示されている。障壁体層34に対し、アモルファス窒化物層を用いることができる。具体的にいえば、加熱されていない（室温近くの）基板に対し、～10ミリの $\text{N}_2 + \text{Ar}$ （10：90）の雰囲気の中で、ケイ化チタン（ $\text{Ti-Si}$ ）ターゲットを用いて、100nmの $\text{Ti-Si-N}$ が反応的にRFスパッタされる。次に、障壁体層34に対し、低圧で高密度のプラズマ反応イオン・エッチング（RIE）反応炉の中で、乾式エッチングが行われる。

【0034】新種の窒化物障壁体を有する実施例：前記とは異なって、障壁体層34に対し、新種の窒化物層を用いることができる。具体的にいえば、100℃近くに保持された基板に対し、～10ミリの $\text{N}_2 + \text{Ar}$ （5：95）の雰囲気の中で、アルミニウム化チタン（ $\text{Ti-Al}$ ）ターゲットを用いて、100nmの $\text{Ti-Al-N}$ が反応的にRFスパッタされる。

【0035】貴金属・絶縁体合金の障壁体を有する実施例：前記とは異なって、障壁体層34に対し、貴金属・絶縁体の合金を用いることができる。具体的にいえば、加熱されていない（室温近くの）基板に対し、～10ミリの $\text{N}_2 + \text{Ar}$ （10：90）の雰囲気の中で、ケイ化パラジウム（ $\text{Pd-Si}$ ）ターゲットを用いて、100nmの $\text{Pd-Si-N}$ が反応的にRFスパッタされる。また別の貴金属・絶縁体合金の例として、加熱されていない（室温近くの）基板に対し、～10ミリの $\text{O}_2 + \text{Ar}$ （5：95）の雰囲気の中で、ケイ化パラジウム（ $\text{Pd-Si}$ ）ターゲットを用いて、100nmの $\text{Pd-Si-O}$ が反応的にRFスパッタされる。

【0036】図4には、障壁体層34の上に作成された白金層36が示されている。具体的にいえば、325℃に保持された基板に対し、～5ミリの $\text{Ar}$ 雰囲気の中で、Ptターゲットを用いて、200nmのPtがDCスパッタ沈着される。Pt層36はまた、e-ビーム蒸発、CVD、または金属・有機物CVD（MOCVD）を用いて沈着することができる。Pt層36のマイクロ構造体および熱的応力は、高い温度（300℃ないし600℃）で沈着することにより、全体的に改善される。または、Ruを沈着し、そして現在の工程段階で、または後での工程段階の期間中に、沈着の期間中または沈着の後のいずれかで、沈着されたRuを $\text{RuO}_2$ に部分的にまたは完全に交換することができる。

【0037】Pt層36の高さは、HDC材料の要求された静電容量値密度と、要求された全静電容量値と、この装置がどの世代に属する装置であるかに応じて変えることができる。例えば、1G DRAMのような将来の装置は、256M DRAMに比べて、単位面積当たり

的にさらに高さの大きいコンデンサを必要とするであろう。それは、1G DRAMは、（例えば、機能が増加することにより、および装置の寸法が小さくなることにより）単位面積当たりさらに大きな静電容量値を提供することが全体的に要求されるであろうからである。Pt層36の沈着の後、フォトリソが沈着され、そしてパターンに作成される。次に、Pt層36に対し、低圧で高密度のプラズマRIE反応炉の中で、乾式エッチングが行われる。

【0038】ここで、この構造体に対し、高誘電率材料の沈着が行われる。後でのHDC沈着工程の開始時における障壁体層34の酸化速度が通常は非常に大きいので、高誘電率材料の沈着が実行される。したがって、HDC沈着の前にこの構造体をあまり激しくない酸化状態で反応させるために、部分的酸化を実行することは有益である。例えば、もしHDC材料の金属・有機物化学蒸気沈着（MOCVD）が1トルの $\text{O}_2$ の中で650℃の温度で3分間行われるならば、HDC沈着の前に、この構造体は1トルの $\text{O}_2$ の中で600℃の温度で20分間焼き鈍しされるべきである。低い温度は、全体的に、酸化速度を低下させ、そして酸化が十分な沈着温度で実行される場合よりも、Pt層36がより多くの時間の間緩和することができる、といういくつかの利点を有する。この酸化焼き鈍し工程のまた別の利点は、エッチングされた後、すべての角をさらに丸くするように再構成することができることである。この酸化焼き鈍しはまた、 $\text{RuO}_2$ の殻構造体を形成するために、酸素に安定な層36としてRuと共に用いることができる。同様に、続く処理工程の後、下側電極と上側電極との両方を備えたコンデンサ構造体を焼き鈍しして、コンデンサの特性を改善することができる。

【0039】前記で説明したように、図5に示された構造体を作成するために、BST層38がPt層36の上にMOCVD技術により沈着される。BST層38の沈着は酸化状態を通常強く必要とするけれども、Pt層36は酸化されないままであり、そして障壁体層34は下にある材料にまで酸素が拡散することを実質的に抑止するであろう。

【0040】また別の実施例は、図6に示されているように、障壁体層34と、障壁体層34の上に沈着された酸素に安定な白金の層36と、Pt層36の上に沈着された高誘電率のチタン酸バリウム・ストロンチウム（BST）の層38とを有する。

【0041】図7～図9に、種々のコンデンサ構造体のための3つの異なる実施例が示されている。図8および図9の構造体は、図示されているように実質的に平坦なコンデンサに対して、または大きな縦横比を有するコンデンサに対して、用いることができる。縦横比の大きなコンデンサでは、HDC材料と接触する電極の全表面積に対し、電極の側面が大きな寄与をする。

【0042】図7に、障壁体層を有する下側電極を用いた高誘電率コンデンサが示されている。基本的には図5の構造体が用いられるが、この実施例では、障壁体層34は直接の電氣的接続のために用いられていない。それは、導電性のTiNプラグ46を通して、上からPt電極36に電氣的接続が直接に行われているからである。TiNプラグ46は、第2SiO<sub>2</sub>絶縁体層44を通して、アルミニウムの上部メタライゼーション48に電氣的接続を行う。2個の他のTiNプラグ46、アルミニウムの上部メタライゼーション層48から、Pt上側電極40および不純物が添加されたシリコン領域42に、電氣的接続を行う。図7の下側電極は、低密度装置に対してのみ通常適切である。それは、下側電極から基板への直接の経路がないからである。したがって、この実施例では、BST層38の沈着の後、障壁体層34は導電的である必要はない。

【0043】図8～図9において、障壁体層34は導電性のままである必要はない。またこれらの図において、酸素に安定な層により被覆されていない側面の上にBST層38の沈着の期間中に存在する酸化条件に、障壁体層34が直接にさらされる。HDC材料沈着工程に直接に露出される条件の下で、TiNのような多くの材料が急速に酸化する。この問題点を解決するために、障壁体層34の側面および上部に、Pt層36を作成することができる。

【0044】図8に、障壁体層を構成する下側電極を用いた、高誘電率コンデンサが示されている。図7の基本的コンデンサ構造体が用いられるが、この実施例では、障壁体層34により、不純物添加された酸化可能なシリコン領域42への電氣的接続と、この不純物添加された酸化可能なシリコン領域42に対する拡散保護と、が得られる。

【0045】図9に、障壁体層を構成する下側電極を用いた、高誘電率コンデンサが再び示されている。図8の基本的コンデンサ構造体が用いられるが、この実施例では、障壁体層34により、酸化可能なTiN/TiSi<sub>2</sub>/ポリシリコン・プラグ50への電氣的接続と、この酸化可能なTiN/TiSi<sub>2</sub>/ポリシリコン・プラグ50に対する拡散保護と、が得られる。標準的な工程を用いて、TiN/TiSi<sub>2</sub>/ポリSi構造体を作成するために、厚さが10nmのTiがポリSiの上にスパッタ沈着され、そして次にN<sub>2</sub>急速熱処理(700℃で30秒間)、またはNH<sub>3</sub>炉内焼き鈍し(575℃で10分間)が行われる。次に、過剰なTiNが、過酸化物をを用いて化学的に、選択的に除去される。

【0046】また別の方法では、TiSi<sub>2</sub>層を用いることなく、TiNの沈着のすぐ前に、ポリSi層の蒸気HF清浄化が実行される。ポリSi層とTiN層との間に良好な接着を確実に得るために、HF清浄化工程段階と接着層沈着工程段階との間に、汚染の可能性のある雰

囲気などの環境にこの構造体を露出しないことが有益である。

【0047】また別の実施例では、図9の障壁体層34は、プラグそれ自身またはその一部分を形成するために、SiO<sub>2</sub>層32の中にまで下方に延長することができる。

【0048】図10～図15に、新規な障壁体材料を有する下側電極を構成するHDC材料コンデンサである、本発明のまた別の実施例を作成する方法が示されている。図10～図15は、HDC材料沈着の前のこの構造体の事前酸化および焼き鈍しの効果をさらに明確に示している。図10は、シリコン半導体基板30と、その上に作成されたSiO<sub>2</sub>絶縁体層32とを示している。SiO<sub>2</sub>層32の中に、TiNプラグ50が作成される。図11には、SiO<sub>2</sub>層32の上に沈着された、パターンに作成されていない障壁体層34が示されているこの障壁体層34はTiNプラグ50の上へ直接沈着されることとなる。障壁体層34の上に、パターンに作成されていないPt層36が沈着される。最後に、Pt層36および障壁体層34をエッチングするためのマスクを作成するために、Pt層36の上に沈着されそしてパターンに作成されたフォトレジスト層52が図11に示されている。Pt層36および障壁体層34にエッチングが行われ、そしてフォトレジスト層52が除去された後の構造体が、図12に示されている。

【0049】図13は、部分的な事前酸化により、障壁体層34の酸化された側壁54が作成された後の構造体を示す。Pd-Si-Oのような障壁体層材料は既に酸化され、そして事前酸化された側壁54を形成しないことに注目されたい。焼き鈍し工程により、Pt層36は、エッチングされた後、すべての角がさらに丸くなるように再構成される。鋭い角は過剰な漏洩電流の原因となる、または多分BST層38の中のひび割れの原因となる。

【0050】前記で説明したように、図14に示された構造体を作成するために、BST層38が、Pt層36の上に、MOCVD技術により沈着される。BST層38の沈着には通常強い酸化状態が必要であるが、Pt層36は酸化されないままであり、および障壁体層34は、下にある材料にまで酸素が拡散することを実質的に抑止するであろう。最後に、HDC材料のコンデンサ構造体を作成するために、BST層38の上に沈着されたPt上側電極40が図15に示されている。

【0051】図16は、障壁体層を構成する下側電極を用いた、高誘電率コンデンサを示す。この構造体では、等方的沈着と異方的エッチングとを用いて、酸素に安定なPt側壁56が作成される。Pt側壁56は、BST沈着の期間中、障壁体層34が酸素に直接に露出することから保護するのを助ける。

【0052】図17は、障壁体層を構成する下側電極を



用いた、高誘電率コンデンサを示す。この構造体では、障壁層34がSiO<sub>2</sub>層32により横方向が完全に取り囲まれ、そしてPt層36により完全に被覆される。この構造体は、BST沈着の期間中、図16のPt側壁56を形成するために必要な余分の工程段階を用いないで、障壁層34が酸素に直接に露出しないように効果\*

＊的に遮蔽を行う。

【0053】下記の表により、いくつかの実施例と図面を概観する。

【0054】

【表1】

図面の要素	好ましいまたは特別の実施例	一般的用語	他の実施例
30	シリコン	基板	他の単一成分半導体（例えば、ゲルマニウム、ダイヤモンド） 化合物半導体（例えば、GaAs、InP、Si/Ge、SiC） セラミック基板 酸化可能層であることができる

【表2】

32	二酸化シリコン	第1レベル絶縁体	他の絶縁体（例えば、窒化シリコン） 不純物添加された絶縁体（例えば、BSG、PSG、BPSG） 2層以上であることができる（例えば、SiO <sub>2</sub> の上のSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ） 用いることができる、または用いることができない（すなわち、第1レベル絶縁体、基板、他の絶縁体層、またはそれらの組み合わせは、下側電極に対する支持層であることができる） 上にある障壁体層を下にある基板に連結する酸化可能層を含むことができる 前記材料の組み合わせ
----	---------	----------	---

【表3】

34	<p>Ti-Si-N (アモルファス窒化物) Ti-Al-N (新種の導電性窒化物)</p> <p>Pd-Si-N (貴金属・絶縁体の合金)</p>	障壁体層	<p>3成分 (または多成分) のアモルファス窒化物 (例えば、Ta-Si-N、Ta-B-N、Ti-B-N)</p> <p>新種の導電性窒化物 (例えば、窒化ジルコニウム、窒化ハフニウム、窒化イットリウム、窒化スカンジウム、窒化ランタン、および他の希土類元素の窒化物、Nが不足した窒化アルミニウム、不純物が添加された窒化アルミニウム、窒化マグネシウム、窒化カルシウム、窒化ストロンチウム、窒化バリウム)</p> <p>TiN、GaN、窒化ニッケル、窒化コバルト、窒化タンタル、および窒化タングステンのような通常のSi処理材料と前記新種の導電性窒化物との合金 (例えば、Ta-Al-N)</p> <p>貴金属・絶縁体合金 (例えば、Pt-Si-N、Pd-Si-O、Pd-Si-O、Pd-B-(O、N)、Pd-Al-N、Ru-Si-(O、N)、Ir-Si-O、Re-Si-N、Rh-Al-O、Au-Si-N、Ag-Si-N)</p> <p>多重層であることができる</p>
----	--	------	--

【表4】

			前記材料の組み合わせ
36  56	白金	<p>酸素に安定な層</p> <p>酸素に安定な側壁</p>	<p>他の貴金属または白金族金属またはそれらの合金 (例えば、パラジウム、イリジウム、レニウム、ロジウム、金、銀)</p> <p>導電性金属化合物 (例えば、2成分酸化物：酸化ルテニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化レニウム、酸化オスミウム、酸化ロジウム、酸化イリジウム；不純物添加された酸化物：不純物添加された酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛)</p> <p>導電性のペロブスカイト型材料 (例えば、<math>YBa_2Cu_3O_{7-x}</math>、<math>(La, Sr)CoO_3</math>、<math>SrRuO_3</math>)</p> <p>前記材料の組み合わせ</p> <p>前記材料の層</p>

【表5】

38	チタン酸バリウム・ストロンチウム	高誘電率材料の層	<p>他のペロブスカイト酸化物、パイロ電気酸化物、強誘電体酸化物、または高誘電率酸化物（例えば、(Ba、Sr、Ca、Pb)(Ti、Zr)O<sub>3</sub>、(Pb、La)(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、チタン酸ビスマス、タンタル酸カリウム、タンタル酸鉛・スカンジウム、ニオブ酸鉛、ニオブ酸カリウム、ニオブ酸鉛・亜鉛、ニオブ酸鉛・マグネシウム、5酸化タンタル、酸化イットリウム）</p> <p>前記記載のドナー添加酸化物、アクセプタ添加酸化物、またはドナーおよびアクセプタ添加酸化物</p> <p>前記材料の組み合わせ</p> <p>前記材料の層</p>
----	------------------	----------	---

【表6】

40	白金	上側電極	<p>他の貴金属または白金族金属（例えば、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、金、イリジウム、銀）</p> <p>導電性金属化合物（例えば、窒化物：窒化チタン、窒化ルテニウム、窒化スズ、窒化ジルコニウム、窒化タングステン； 酸化物：二酸化ルテニウム、酸化スズ、酸化亜鉛、不純物添加された酸化亜鉛、酸化イリジウム； ケイ化物：ケイ化チタン、ケイ化タンタル、ケイ化タングステン、ケイ化モリブデン、ケイ化ニッケル； 炭化物：炭化タンタル； ホウ化物：ホウ化チタン）</p> <p>反応性金属（例えば、タンタル、チタン、モリブデン、タングステン）</p> <p>他の通常の半導体電極（例えば、アルミニウム、不純物添加されたSiまたはGe）</p> <p>2層以上を有することができる</p> <p>下側電極に対して用いられたのと同じ型の層で構成することができるが、しかし典型的には逆の順序で用いられる</p> <p>前記材料の組み合わせ</p>
----	----	------	---

【表7】

42	不純物添加された導電性シリコン	導電性半導体材料	半導体装置 酸化可能層であることができる
44	二酸化シリコン	第2レベル 絶縁体	他の絶縁体（例えば、窒化シリコン）
46	TiN	レベル間ブリッジ	<p>他の反応性金属化合物（例えば、窒化物：窒化ジルコニウム；ケイ化物：ケイ化チタン、ケイ化タンタル、ケイ化タングステン、ケイ化モリブデン、ケイ化ニッケル、ケイ化コバルト；炭化物：炭化タンタル；ホウ化物：ホウ化チタン）</p> <p>単一成分半導体（例えば、単結晶または多結晶のシリコン、ゲルマニウム）</p> <p>反応性金属（例えば、タングステン、タンタル、チタン、モリブデン、チタン・タングステン）</p> <p>導電性の炭化物およびホウ化物（例えば、炭化ホウ素）</p> <p>アルミニウム、銅、およびこれらの元素の合金</p> <p>化合物半導体（例えば、GaAs、InP、Si/Ge、SiC）</p>

【表8】

21	22	前記材料の組み合わせ
48	アルミニウム	上側メタライゼーション
50	TiN/TiSi <sub>2</sub> /ポリSi	導電性プラグ

【表9】

52	フォトレジスト	マスク層	他の半導体マスク材料
54	酸化されたTi-Si-N	事前酸化された導電性側壁	前記要素34からの酸化された材料  材料によってはPd-Si-Oのように既に酸化されていることができる

【0055】前記において、いくつかの実施例を詳細に説明した。本発明の範囲は、前記実施例とは異なるがなお請求項に包含される多くの実施例を含むことが理解されるはずである。前記で説明した構造体について、このような構造体との電気的接続は、オーミック接続であることができ、または整流性接続であることができ、または静電容量性接続であることができ、または直接接続または間接接続であることができ、または介在する回路を通してまたはその他での接続であることができる。この構造体は、シリコン、ゲルマニウム、ヒ化ガリウム、または他の電子材料群の個別部品の回路、または完全に集積化された回路で作成することができる。好ましい実施

例または特定の実施例は、全体的に、他のこれに代わる実施例よりも特性が優れている。特に断らなかつたけれども、組成比または組成パーセントはすべて、原子比率で表されている。前記で用いられた希土類元素の窒化物は、下記の元素、すなわち、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの窒化物である。

【0056】当業者にはよく知られている異なる多くの形式の処理工程を用いて、これらの新規な構造体の種々の層を沈着することができる。例えば、下側電極材料の沈着のための処理工程には、スパッタリング、反応性スパッタリング、コリメーションまたは他の増強処置を行

ったまたは行わないスパッタリング、蒸発、および化学蒸気沈着または金属有機物化学蒸気沈着がある。高誘電率材料を沈着するための処理工程の例には、スパッタリング、金属ターゲットまたは酸化物ターゲットを備えた反応性スパッタリング、イオン・ビーム・スパッタリング、化学蒸気沈着、（イオン、電子、光子およびプラズマの増強処置を行ったまたは行わない）金属有機物化学蒸気沈着、ソル・ゲル沈着、金属有機物分解、およびパルス・レーザ沈着がある。合金、化合物、混合体などとして説明された層は、これらの層の界面の付随的に作成された2つの分離された層の成分の意図されない部分的混合体ではなく、意図的に作成された実質的な層を意味する。

【0057】新規な障壁体材料は、全体的には、窒化物である。実際には、純粋な窒化物を沈着するのは通常は困難である。ほとんどすべての場合に、CおよびOの「不純物」が存在する。これらの不純物は、窒化物がその機能を実行するために本質的に重要であることが多い。例えば、TiNの中のOは、障壁体の特性を大幅に改善することが分かっている。したがって、新規な障壁体材料は、その特性を改良することが考えられるCおよびOの不純物を、それらの化学式にあらわには書かれていなくても、含有することがまた仮定されるであろう。これらのCおよびOの不純物は、意図的に添加することも可能である。CとOの合計の量は、残りのNと必要な陽イオンとの合計の量の30%以下であるであろう。応用によっては、これらの不純物が多分要求され、そしてその場合にはCとOの合計の量は5原子パーセント以上であるであろう。

【0058】本発明を例示された実施例について説明したが、この説明は、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されることを意味するものではない。本発明の例示された実施例を種々に変更した実施例、およびこれらの実施例を組み合わせた実施例、およびその他の実施例の可能であることは、前記説明に基づき、当業者には容易に理解されるであろう。したがって、このような変更実施例はすべて、本発明の範囲内に包含されるものである。

【0059】以上の説明に関して更に以下の項を開示する。

(1) (イ) 酸化可能な層を作成する段階と、(ロ)

前記酸化可能な層の上に貴金属・絶縁体の合金の層を作成する段階と、(ハ) 前記貴金属・絶縁体合金層の上に酸素に安定な層を作成する段階と、(ニ) 前記酸素に安定な層の上に高誘電率材料の層を作成する段階とからなり、ここで酸素が前記酸化可能な層にまで拡散することを前記貴金属・絶縁体合金層が実質的に抑止し、それにより前記酸化可能な層の有害な酸化が最小限に抑えられる、マイクロ電子構造体を作成する方法。

(2) 第1項記載の方法において、前記貴金属・絶縁体合金層の側壁部分を事前酸化するために、前記段階

(ハ)と前記段階(ニ)との間に前記構造体を酸素に露出する段階をさらに有する、前記方法。

(3) 第1項記載の方法において、前記貴金属・絶縁体合金層の上側表面部分を事前酸化するために、前記段階(ハ)と前記段階(ニ)との間に前記構造体を酸素に露出する段階をさらに有する、前記方法。

(4) 第1項記載の方法において、前記段階(ハ)と前記段階(ニ)との間に、前記貴金属・絶縁体合金層および前記酸素に安定な層に隣接して、酸素に安定な側壁を作成する段階をさらに有する、前記方法。

(5) 第1項記載の方法において、前記段階(ニ)の期間中に前記貴金属・絶縁体合金層が部分的に酸化される、前記方法。

(6) 第1項記載の方法において、前記貴金属・絶縁体合金層がPd-Si-Nで構成される、前記方法。

(7) 第1項記載の方法において、前記貴金属・絶縁体合金層が、Pd-Si-N、Pt-Si-N、Pt-Si-O、Pd-Si-O、Pd-B-O、Pd-B-N、Pd-Al-N、Pd-Al-O、Ru-Si-O、Ru-Si-N、およびこれらの組み合わせ、から成る群から選定される、前記方法。

(8) 第1項記載の方法において、前記酸化可能層が、タンタル、タングステン、チタン、モリブデン、窒化チタン、窒化ジルコニウム、ケイ化チタン、ケイ化タンタル、ケイ化タングステン、ケイ化モリブデン、炭化タンタル、ホウ化チタン、炭化ホウ素、シリコン、ゲルマニウム、炭素、GaAs、およびこれらの組み合わせ、から成る群から選定される、前記方法。

(9) 第1項記載の方法において、前記高誘電率材料が、チタン酸バリウム・ストロンチウム、ジルコン酸チタン酸鉛、チタン酸鉛・ランタン、ジルコン酸チタン酸鉛・ランタン、チタン酸ビスマス、タンタル酸カリウム、タンタル酸鉛・スカンジウム、ニオブ酸鉛、ニオブ酸鉛・亜鉛、ニオブ酸カリウム、ニオブ酸鉛・マグネシウム、およびこれらの組み合わせ、から成る群から選定される、前記方法。

(10) 第1項記載の方法において、前記酸素に安定な層が白金で構成される、前記方法。

(11) 第1項記載の方法において、前記酸素に安定な層が、白金、パラジウム、レニウム、ロジウム、酸化ルテニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化レニウム、酸化オスミウム、酸化ロジウム、酸化イリジウム、およびこれらの組み合わせ、から成る群から選定される、前記方法。

(12) 第1項記載の方法において、前記高誘電率材料層の上に上側電極を作成する段階をさらに有する、前記方法。

(13) 第12項記載の方法において、前記上側電極が、タングステン、窒化タングステン、チタン、窒化チタン、二酸化ルテニウム、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>、白

10

20

30

40

50

金、パラジウム、ロジウム、金、イリジウム、銀、およびこれらの組み合わせ、から成る群から選定される、前記方法。

【0060】(14)(イ) TiN層を作成する段階と、(ロ) 前記TiN層の上にPd-Si-N層を作成する段階と、(ハ) 前記Pd-Si-N層の上にPt層を作成する段階と、(ニ) 前記Pt層の上にチタン酸バリウム・ストロンチウムを作成する段階とからなり、酸素が前記TiN層に拡散することを前記Pd-Si-N層が実質的に抑止する、マイクロ電子構造体を作成する方法。

(15) 実質的に導電体でありかつ酸化されない、酸化可能な層と、前記酸化可能な層の上に配置された貴金属・絶縁体合金層と、前記貴金属・絶縁体合金層の上に配置された酸素に安定な層と、前記酸素に安定な層の上に配置された高誘電率材料の層とからなり、前記酸化可能な層に酸素が拡散することを前記貴金属・絶縁体合金層が実質的に抑止する、マイクロ電子構造体。

(16) 第15項記載のマイクロ電子構造体において、前記貴金属・絶縁体合金層が部分的に酸化される、前記マイクロ電子構造体。

(17) 第15項記載のマイクロ電子構造体において、前記貴金属・絶縁体合金層がPd-Si-Nで構成される、前記マイクロ電子構造体。

(18) 第15項記載のマイクロ電子構造体において、前記貴金属・絶縁体合金層が、Pd-Si-N、Pt-Si-N、Pt-Si-O、Pd-Si-O、Pd-B-O、Pd-B-N、Pd-Al-N、Pd-Al

-O、Ru-Si-O、Ru-Si-N、およびこれらの組み合わせ、から成る群から選定される、前記マイクロ電子構造体。

(19) 第15項記載のマイクロ電子構造体において、前記マイクロ電子構造体が前記高誘電率材料層の上に上側電極をさらに有する、前記マイクロ電子構造体。

(20) 第19項記載のマイクロ電子構造体において、前記上側電極が、タングステン、窒化タングステン、チタン、窒化チタン、二酸化ルテニウム、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>、白金、パラジウム、ロジウム、金、イリジウム、銀、およびこれらの組み合わせ、から成る群から選定される、前記マイクロ電子構造体。

【0061】(21) 本発明の1つの好ましい実施例は、酸化可能な層(例えば、TiN50)と、前記酸化可能な層の上に配置された貴金属・絶縁体合金障壁体層(例えば、Pd-Si-N34)と、前記貴金属・絶縁体合金層の上に配置された酸素に安定な層(例えば、白金36)と、前記酸素に安定な層の上に配置された高誘電率材料層(例えば、チタン酸バリウム・ストロンチウム38)とを有する。酸素が前記酸化可能な層に拡散するのを前記貴金属・絶縁体合金障壁体層が実質的に抑止し、それにより前記酸化可能な層の有害な酸化が最小限に抑止される。

【0062】関連する出願のクロス・レファレンス  
下記の関連する出願が、本出願と同時に米国特許庁に受け付けられた。

【0063】

【表10】

名 称	発明人	代理人/ 出願番号
薄い白金層を有する改良された高誘電率材料 電極(Improved High-Dielectric-Constant Material Electrodes Comprising Thin Platinum Layers)	サマフェルト (Summerfelt), ベレイタン (Beratan), キルリン (Kirlin), グナーデ (Gnade)	TI-17950 08/283,881
ペロブスカイト型誘電体のために導電性ペロ ブスカイトーシード層を有する改良された電 極(Improved Electrodes Comprising Conductive Perovskite-Seed Layer for Perovskite Dielectrics)	サマフェルト (Summerfelt), ベレイタン (Beratan)	TI-17952 08/283,468
薄い二酸化ルテニウム層を有する改良された 高誘電率材料電極(Improved High- Dielectric-Constant Material Electrodes Comprising Thin Ruthenium Dioxide Layers)	サマフェルト (Summerfelt), ベレイタン (Beratan), キルリン (Kirlin), グナーデ	TI-19153 08/283,442

【表11】



事前酸化された高誘電率材料電極 (Pre-oxidizing High-Dielectric-Constant Material Electrodes)	(Gnade) ニシオカ (Nishioka), サマフェルト (Summerfelt), パーク (Park), バッタチャヤ (Bhattacharya)	TI-19189 08/283, 467
側壁スペーサを有する高誘電率材料電極 (High-Dielectric-Constant Material Electrodes Comprising Sidewall Spacers)	ニシオカ (Nishioka), パーク (Park), バッタチャヤ (Bhattacharya), サマフェルト (Summerfelt)	TI-19272 08/283, 871
高誘電率材料電極のための導電性の新種の窒化物障壁体層 (A Conductive Exotic-Nitride Barrier Layer for High-Dielectric-Constant Material Electrodes)	サマフェルト (Summerfelt)	TI-19555 08/283, 873
高誘電率材料電極のための導電性の貴金属・絶縁体・合金障壁体層 (A Conductive Noble-Metal-Insulator-Alloy Barrier Layer for High-Dielectric-Constant Material Electrodes)	サマフェルト (Summerfelt), ニコレット (Nicolet), ライド (Reid),	TI-19556 08/283, 454
	コラワ (Kolawa)	

【表 12】

【0064】以前に受け付けられた下記の出願は、本出願に関連している。

【0065】  
【表 13】

名 称	発明人	代理人/ 出願番号
誘電体材料に対する改良された電氣的接続 (Improved Electrical Connections to Dielectric Material)	グナーデ (Gnade), サマフェルト (Summerfelt)	08/009, 521
誘電体材料に対する改良された電氣的接続 (Improved Electrical Connections to Dielectric Material)	グナーデ (Gnade), サマフェルト (Summerfelt)	08/260, 149
高誘電率材料電極のための少量のドナー不純 物が添加された電極(Lightly Donor Doped Electrodes for High-Dielectric-Constant Materials)	サマフェルト (Summerfelt), ベレイタン (Beratan), グナーデ (Gnade)	08/040, 946
高誘電率材料電極のための少量のドナー不純	サマフェルト	TI-17660.1

【表 14】

物が添加された電極(Lightly Donor Doped Electrodes for High-Dielectric-Constant Materials)	(Summerfelt), ベレイン (Beratan), グナーデ (Gnade)	08/276, 191
高誘電率材料電極のための改良された電極イ ンタフェース(Improved Electrical Interface for High-Dielectric-Constant Materials)	サマフェルト (Summerfelt), ベレイタン (Beratan)	08/041, 025

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】障壁体層を構成する HDC 材料電極の製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、最初の段階のシリコン半導体基板の図。

【図 2】障壁体層を構成する HDC 材料電極の製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、図 1 の段階のシリコン基板の上に SiO<sub>2</sub> 絶縁体層が作成された図。

【図 3】障壁体層を構成する HDC 材料電極の製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、図 2 の SiO<sub>2</sub> 層の上に障壁体層が作成された図。

【図 4】障壁体層を構成する HDC 材料電極の製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、図 3 の障壁体層の上に白金層が作成された図。

【図 5】障壁体層を構成する HDC 材料電極の製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、図 4 の白金層の上に BST 層が沈着された図。

て、図 4 の白金層の上に BST 層が沈着された図。

【図 6】障壁体層を有する HDC 材料電極の横断面図。

【図 7】障壁体層を有する下側電極を備えた第 1 実施例の HDC 材料コンデンサの横断面図。

【図 8】障壁体層を有する下側電極を備えた第 2 実施例の HDC 材料コンデンサの横断面図。

【図 9】障壁体層を有する下側電極を備えた第 3 実施例の HDC 材料コンデンサの横断面図。

【図 10】障壁体層を有する下側電極を備えた第 3 実施例の HDC 材料コンデンサの製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、最初の段階の図。

【図 11】障壁体層を有する下側電極を備えた第 3 実施例の HDC 材料コンデンサの製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、図 10 の次の段階の図。

33

34

【図12】障壁体層を有する下側電極を備えた第3実施例のHDC材料コンデンサの製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、図11の次の段階の図。

【図13】障壁体層を有する下側電極を備えた第3実施例のHDC材料コンデンサの製造の順次の段階を示すマイクロ電子構造体の横断面図であって、図12の次の段階の図。

【図14】障壁体層を有する下側電極を備えた第3実施例のHDC材料コンデンサの製造の順次の段階を示すマ  
イクロ電子構造体の横断面図であって、図13の次の段階の図。

【図15】障壁体層を有する下側電極を備えた第3実施例のHDC材料コンデンサの製造の順次の段階を示すマ\*

\*マイクロ電子構造体の横断面図であって、図14の次の段階の図。

【図16】障壁体層を有する下側電極を備えた第1実施例のHDC材料コンデンサの横断面図。

【図17】障壁体層を有する下側電極を備えた第2実施例のHDC材料コンデンサの横断面図。

【符号の説明】

34 アモルファス窒化物障壁体層（例えば、Ti-Si-N層）

36 酸素に安定な層（例えば、白金層）

38 高誘電率材料層（例えば、チタン酸バリウム・ストロンチウム層）

50 酸化可能な層（例えば、TiN層）

【図1】

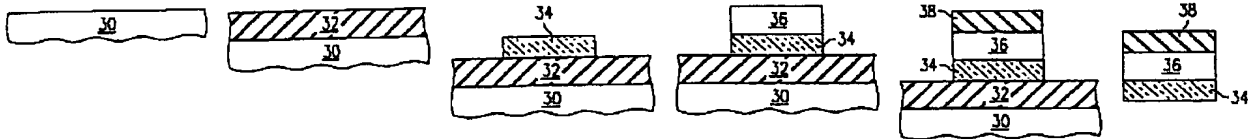
【図2】

【図3】

【図4】

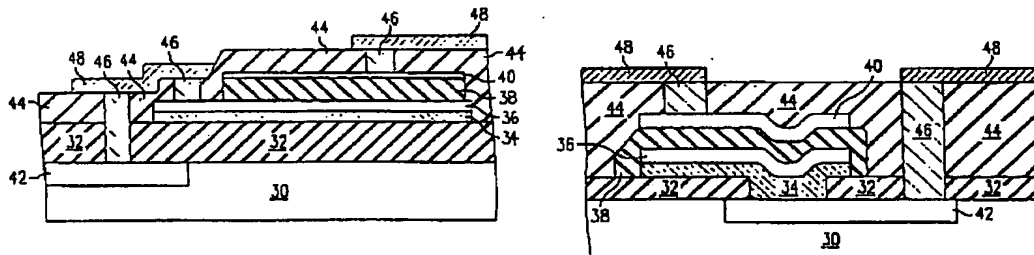
【図5】

【図6】



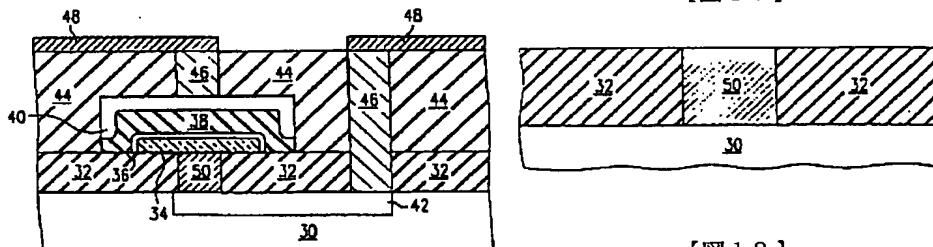
【図7】

【図8】

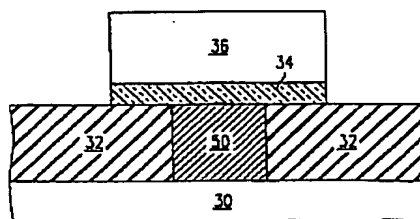


【図9】

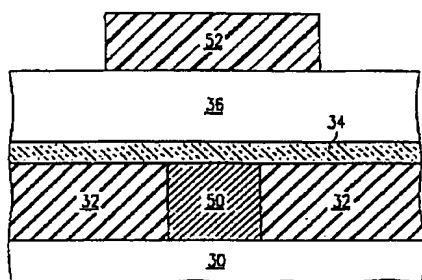
【図10】



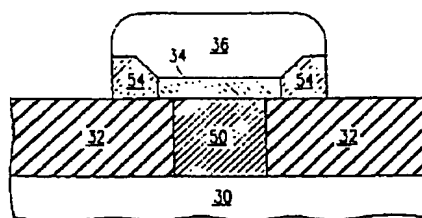
【図12】



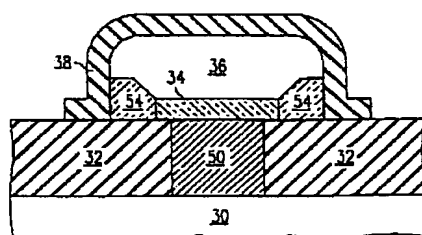
【図11】



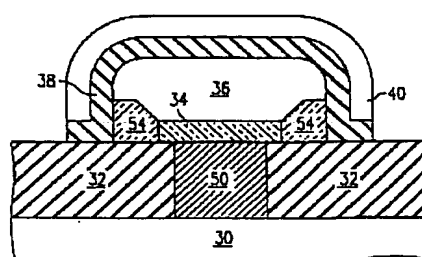
【図13】



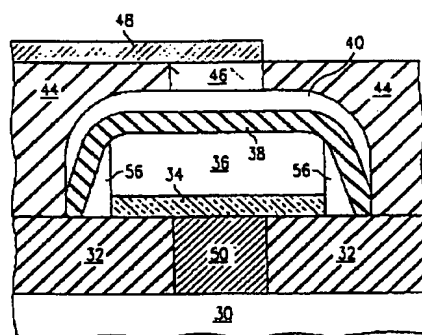
【図14】



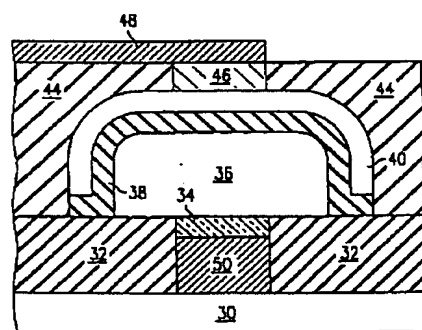
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 27/04

21/822

27/10

識別記号

庁内整理番号

451

F I

技術表示箇所

H01L 27/04

C

(72)発明者 スコット アール. サマーフェルト  
アメリカ合衆国テキサス州ダラス, スキル  
マン ロード 9350, アパートメント ナ  
ンバー 2900

(72)発明者 ジェイソン レイド  
アメリカ合衆国カリフォルニア州バサデ  
ナ, ノース ホリストン アベニュー  
1420

(72)発明者 マーク ニコレット  
アメリカ合衆国カリフォルニア州バサデ  
ナ, サウス ボニー 394

(72)発明者 エルズビエタ コラワ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州シエラ  
マドレ, ノース アダムズ 360

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 14 年 10 月 25 日 (2002. 10. 25)

【公開番号】特開平 8-191137

【公開日】平成 8 年 7 月 23 日 (1996. 7. 23)

【年通号数】公開特許公報 8-1912

【出願番号】特願平 7-196834

【国際特許分類第 7 版】

H01L 27/108

21/8242

H01G 4/33

H01L 27/04

21/822

27/10 451

【F I】

H01L 27/10 651

451

H01G 4/06 102

H01L 27/04 C

【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 8 月 1 日 (2002. 8. 1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (イ) 酸化可能な層を作成する段階と、

(ロ) 前記酸化可能な層の上に貴金属・絶縁体の合金の層を作成する段階と、

(ハ) 前記貴金属・絶縁体合金層の上に酸素に安定な層を作成する段階と、

(ニ) 前記酸素に安定な層の上に高誘電率材料の層を

作成する段階とからなり、ここで酸素が前記酸化可能な層にまで拡散することを前記貴金属・絶縁体合金層が抑止し、それにより前記酸化可能な層の有害な酸化が最小限に抑えられる、マイクロ電子構造体を作成する方法。

【請求項 2】 実質的に導電体でありかつ酸化されない、酸化可能な層と、

前記酸化可能な層の上に配置された貴金属・絶縁体合金層と、

前記貴金属・絶縁体合金層の上に配置された酸素に安定な層と、

前記酸素に安定な層の上に配置された高誘電率材料の層とからなり、前記酸化可能な層に酸素が拡散することを前記貴金属・絶縁体合金層が抑止する、マイクロ電子構造体。